



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 33 463 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**A 61 K 7/48**  
A 61 K 7/42  
A 61 K 9/10

②1 Aktenzeichen: 199 33 463.3  
②2 Anmeldetag: 9. 7. 1999  
④3 Offenlegungstag: 13. 1. 2000

DE 199 33 463 A 1

⑥6 Innere Priorität:  
198 30 851. 5 10. 07. 1998  
⑦1 Anmelder:  
Beiersdorf AG, 20253 Hamburg, DE

⑦2 Erfinder:  
Gers-Barlag, Heinrich, Dr., 25495 Kummerfeld, DE;  
Pollet, Dieter, Dr., 22523 Hamburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Rechercheantrag gem. Paragraph 43 Abs. 1 Satz PatG ist gestellt

- ⑤4 W/O-Emulsionen mit einem Gehalt an Ectoinen  
⑤7 Kosmetische oder dermatologische topische  
W/O-Emulsionen mit einem Gehalt an Ectoin und/oder  
mindestens einem Ectoinderivat.

DE 199 33 463 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft kosmetische und dermatologische topische Zubereitungen, die in der Form einer W/O-Emulsion vorliegen, mit einem wirksamen Gehalt an Ectoinen oder deren Derivaten. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung solche Zubereitungen mit einem wirksamen Schutz vor schädlichen Oxidationsprozessen in der Haut, aber auch zum Schutze solcher Zubereitungen selbst bzw. zum Schutze der Bestandteile solcher Zubereitungen vor schädlichen Oxidationsprozessen. Bei den im folgenden genannten erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen handelt es sich um kosmetische oder dermatologische topische Zubereitungen, die in der Form einer W/O-Emulsion vorliegen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Antioxidantien, bevorzugt solche, welche in hautpflegenden kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen eingesetzt werden. Insbesondere betrifft die Erfindung auch kosmetische und dermatologische Zubereitungen, solche Antioxidantien enthaltend. In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung kosmetische und dermatologische Zubereitungen zur Prophylaxe und Behandlung kosmetischer oder dermatologischer Hautveränderungen, insbesondere die, die durch oxidative und radikalische Prozesse hervorgerufen werden, insbesondere die Hautalterung.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Wirkstoffe und Zubereitungen, solche Wirkstoffe enthaltend, zur kosmetischen und dermatologischen Behandlung oder Prophylaxe erythematöser, entzündlicher, allergischer oder autoimmunreaktiver Erscheinungen, insbesondere solcher Dermatosen, die mit radikalischen oder prooxidativen Prozessen verbunden sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Wirkstoffkombinationen und Zubereitungen, die zur Prophylaxe und Behandlung der lichtempfindlichen Haut, insbesondere von Photodermatosen, dienen.

Es ist bekannt, daß bei entzündlichen Prozessen reaktive Sauerstoffspezies beteiligt sind, die zu Zellschäden führen können. Die mit den entzündlichen Prozessen einhergehenden erythematösen Hauterscheinungen treten auch als Begleiterscheinungen bei gewissen Hauterkrankungen oder -unregelmäßigkeiten auf. Beispielsweise ist der typische Hautausschlag beim Erscheinungsbild der Akne regelmäßig mehr oder weniger stark gerötet. Ferner sind an der Pathogenese verschiedener Dermatosen, wie insbesondere der Psoriasis und der Sclerodermie reaktive Sauerstoffspezies, insbesondere das Superoxidationradikal, beteiligt. Sie treten hierbei als sogenannte clastogene, d. h. chromosomenbrechende Faktoren in Erscheinung (P. Filipe et al., Photochemistry and Photobiology 66:497-501, 1997; Ch. Auclair et al., Archives of Biochemistry And Biophysics 278:238-244, 1990).

Die schädigende Wirkung des ultravioletten Teils der Sonnenstrahlung (UV-Strahlung) auf die Haut ist allgemein bekannt. UV-Strahlung führt über unterschiedliche Mechanismen zur Entstehung von Schäden in der Haut.

Insbesondere UVA-Strahlung im Bereich von ca. 320 bis ca. 400 nm wird durch zelluläre Chromophoren wie Riboflavin, NAD-Koenzyme, Melanin usw. absorbiert, die dabei als endogene Photosensibilisatoren wirken. Die dadurch induzierten, großteils radikalisch ablaufenden Reaktionskaskaden führen vorwiegend zur Bildung reaktiver Sauerstoffspezies wie bspw.  $H_2O_2$ , Hydroxylradikale und Singulett-Sauerstoff. Hierbei wird neben Lipiden und Proteinen insbesondere auch die DNS geschädigt. Typische DNS-Schäden nach UVA-Exposition sind Einzelstrangbrüche, oxidierte Basen wie 8-Hydroxyguanin und DNA-Addukte. Solare UVB-Strahlung im Bereich von ca. 290 bis ca. 320 nm wird zwar vorwiegend direkt von der DNA absorbiert. Aber auch für diesen UV-Bereich werden prooxidative und radikalische Prozesse berichtet (bspw. D. Peus et al., Journal of Investigative Dermatology 110:966-971, 1998), die zu entsprechenden Zellschäden führen.

Ferner können auch undefinierte radikalische oder prooxidative Photoprodukte, welche in der Haut unter UV-Exposition infolge photochemischer Reaktionen entstehen, aufgrund ihrer hohen Reaktivität unkontrollierte Folgereaktionen bewirken und dadurch auch in den Hautmetabolismus eingreifen. Es ist erwiesen, daß insbesondere UVA-Strahlung zu einer Schädigung der elastischen und kollagenen Fasern des Bindegewebes führt, was die Haut vorzeitig altern läßt, und daß sie als Ursache zahlreicher phototoxischer und photoallergischer Reaktionen zu sehen ist.

Aufgabe der Erfindung war es daher auch, kosmetische, dermatologische und pharmazeutische Wirkstoffe und Zubereitungen sowie Lichtschutzformulierungen zu schaffen, die zur Prophylaxe und Behandlung lichtempfindlicher Haut, insbesondere von Photodermatosen, bevorzugt bei der Dermatitis solaris und der polymorphen Lichtdermatose (PLD, PLE, Mallorca-Akne und eine Vielzahl von weiteren Bezeichnungen, wie sie in der Literatur z. B. bei A. Voelckel et al. Zentralblatt Haut- und Geschlechtskrankheiten 156:2, 1989 angegeben sind) dienen.

Im Aufsatz "Skin Diseases Associated with Oxidative Injury" in "Oxidative Stress in Dermatology", S. 323 ff. (Marcel Decker Inc., New York, Basel, Hong Kong, Herausgeber: Jürgen Fuchs, Frankfurt, und Lester Packer, Berkeley/California), werden oxidative Schäden der Haut und ihre näheren Ursachen aufgeführt.

Um diesen prooxidativen oder radikalischen Reaktionen vorzubeugen, können den kosmetischen bzw. dermatologischen Formulierungen zusätzliche Antioxidantien und/oder Radikalfänger einverleibt werden. Zwar sind einige Antioxidantien und Radikalfänger bekannt. So ist bereits in den US-Patentschriften 4,144,325 und 4,248,861 sowie aus zahlreichen anderen Dokumenten vorgeschlagen worden, Vitamin E, eine Substanz mit bekannter antioxidativer Wirkung in Lichtschutzformulierungen einzusetzen, dennoch bleibt auch hier die erzielte Wirkung weit hinter der erhofften zurück.

Weiterhin werden Antioxidantien und Radikalfänger als Schutzsubstanzen gegen den Verderb der sie enthaltenden Zubereitungen verwendet. Entsprechende Substanzen, welche auch auf dem Gebiete der Kosmetik und der Pharmazie Verwendung finden, sind beispielsweise Vitamin E, insbesondere in Form des  $\alpha$ -Tocopherylacetats, Vitamin C, insbesondere in Form des Ascorbylphosphats, Butylhydroxytoluol und andere. Sie verhindern Oxidationsprozesse, bspw. die Autoxidation ungesättigte Verbindungen enthaltender Lipide, können so aber auch zur Photostabilität insbesondere von UVabsorbierenden Bestandteilen der Zubereitungen beitragen. So werden bspw. in Sonnenschutzmitteln zum Schutz gegen die Strahlen des UVA-Bereichs gewisse Derivate des Dibenzoylmethans verwendet, deren Photostabilität nicht in ausreichendem Maße gegeben ist (Int. J. Cosm. Science 10:53 ff, 1988).

Soll menschliches Haar dauerhaft gefärbt werden, kommen in der Praxis lediglich oxidierende Haarfärbverfahren in Betracht. Beim oxidativen Haarfärben erfolgt die Ausbildung des Farbstoffchromophoren durch Reaktion von Präkurso-

ren (Phenole, Aminophenole, seltener auch Diamine) und Basen (meistens p-Phenylendiamin) mit dem Oxidationsmittel, zumeist Wasserstoffperoxid. Wasserstoffperoxidkonzentrationen um 6% werden dabei gewöhnlich verwendet.

Üblicherweise wird davon ausgegangen, daß neben der Färbewirkung auch eine Bleichwirkung durch das Wasserstoffperoxid erfolgt. In oxidativ gefärbtem menschlichem Haar sind, ähnlich wie bei gebleichtem Haar, mikroskopische Löcher an den Stellen, an denen Melaningranula vorlagen, nachweisbar. Tatsache ist, daß das Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid nicht nur mit den Farbstoffen, sondern auch mit der Haarsubstanz reagieren und dabei unter Umständen eine Schädigung des Haares bewirken kann.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war, die Nachteile des Standes der Technik zu beseitigen. Insbesondere sollten Wirkstoffe bzw. Zubereitungen, solche Wirkstoffe enthaltend, zur Verfügung gestellt werden, bei deren Verwendung die Schädigung der Haut und/oder des Haares durch oxidativen Einfluß zumindest gemindert, wenn nicht gänzlich verhindert werden können.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, welche vor oder nach Behandlung des Haars mit Haarfarbzubereitungen, selbst solcher mit einem Gehalt an starken Oxidationsmitteln wie z. B. Wasserstoffperoxid, deren schädigenden Oxidationswirkung entgegenwirken.

Insbesondere sollten Wirkstoffe und Zubereitungen, solche Wirkstoffe enthaltend, zur kosmetischen und dermatologischen Behandlung und/oder Prophylaxe erythematöser, entzündlicher, allergischer oder autoimmunreaktiver Erscheinungen, insbesondere Dermatosen, aber auch des Erscheinungsbildes des "Stingings" zur Verfügung gestellt werden. Es war indes überraschend und für den Fachmann nicht vorherzusehen, daß die Verwendung von Ectoinen insbesondere als Antioxidantien und/oder als Radikalfänger in topischen kosmetischen oder dermatologischen W/O-Emulsionen den Nachteilen des Standes der Technik abhelfen.

Es war für den Fachmann auch nicht vorauszusehen gewesen, daß erfindungsgemäß verwendete Ectoine in topischen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen, die in der Form einer W/O-Emulsion vorliegen,

- besser radikalfängend wirken
- besser antioxidativ wirken
- besser gegen die durch eingedrungene Fremdstoffe oder entzündliche Reaktionen oder UV-Strahlung hervorgerufenen radikalischen und prooxidativen Prozesse verursachter Schäden an zellulärer DNS, Lipide und Proteine schützen
- besser gegen die durch eingedrungene Fremdstoffe oder entzündliche Reaktionen oder UV-Strahlung hervorgerufenen radikalischen und prooxidativen Prozesse verursachten Immunreaktionen schützen
- besser der durch diese Prozesse vermittelten Hautalterung entgegenwirken
- besser entzündlichen Reaktionen vorbeugen würden

als die Wirkstoffe, Wirkstoffkombinationen und Zubereitungen des Standes der Technik. Ferner war nicht vorauszusehen gewesen, daß Ectoine in topischen kosmetischen oder dermatologischen W/O-Emulsionen höhere Stabilität aufweisen als vergleichbare Wirkstoffe, beispielsweise als Vitamin C.

Erfindungsgemäß werden die genannten Aufgaben gelöst und die beschriebenen Wirkungen erhalten.

Überraschend wurde gefunden, daß die genannten Wirkungen und Vorteile der Ectoine in besonderem Maße erhalten werden, wenn sie als Wirkstoffe in W/O-Emulsionen enthalten sind.

Unter Emulsionen versteht man im allgemeinen heterogene Systeme, die aus zwei nicht oder nur begrenzt miteinander mischbaren Flüssigkeiten bestehen, die üblicherweise als Phasen bezeichnet werden. In einer Emulsion ist eine der beiden Flüssigkeiten in Form feinsten Tröpfchen in der anderen Flüssigkeit dispergiert.

Sind die beiden Flüssigkeiten Wasser und Öl und liegen Öltröpfchen fein verteilt in Wasser vor, so handelt es sich um eine Öl-in-Wasser-Emulsion (O/W-Emulsion, z. B. Milch). Der Grundcharakter einer O/W-Emulsion ist durch das Wasser geprägt. Bei einer Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O-Emulsion, z. B. Butter) handelt es sich um das umgekehrte Prinzip, wobei der Grundcharakter hier durch das Öl bestimmt wird.

Kosmetische Emulsionen bestehen aus mindestens einer Fettphase (beispielsweise natürliche und mineralische Öle, Fettalkohole, Fettsäureester usw.) und mindestens einer Wasserphase (z. B. Wasser, Glycerin, Sorbit, Glykole usw.), die mit Hilfe von Emulgatoren fein ineinander verteilt werden. Um eine dauerhafte Dispergierung zu erreichen, ist der Zusatz einer grenzflächenaktiven Substanz notwendig. Sie bildet an der Phasengrenze Öl/Wasser Grenzflächenfilme aus, wodurch dem irreversiblen Zusammenfließen der Tröpfchen entgegengewirkt wird. Zur Stabilisierung von Emulsionen werden häufig auch Emulgatorgemische verwendet.

Vom thermodynamischen Standpunkt aus betrachtet sind Emulsionen grundsätzlich instabile Systeme. Dennoch gelingt es, kosmetische Emulsionen von jahrelanger Stabilität herzustellen. Eine Instabilität der Emulsion äußert sich im Brechen oder Aufrahmen der Emulsion, d. h. in der Ausbildung zweier oder mehrerer Schichten, in die die Wasser- und Fettphase unter Einschluß des jeweiligen Emulgators separieren. Eine Emulsion wird dann instabil, wenn sich die feindispersierten Teilchen wieder zu größeren Aggregaten zusammenballen und die sich berührenden Tröpfchen zusammenfließen. Dieser Vorgang wird auch als Koaleszenz bezeichnet. Dies führt bei einer W/O-Emulsion letztlich zu einer am Boden abgesetzten wäßrigen Schicht (Sedimentation).

Der Stand der Technik kennt mehrere wesentliche Faktoren, die einen positiven Einfluß auf die Stabilität von W/O-Emulsionen haben:

1. feinste Verteilung der Phasen ineinander:  
Je feiner die eine Phase in der anderen verteilt ist, je kleiner damit die dispergierten Teilchen sind, umso stabiler ist die Emulsion.
2. möglichst geringer Unterschied in der Dichte der beiden Phasen,
3. eine viskose äußere Phase,
4. ein ausgewogenes Phasenvolumenverhältnis.

Einfache Emulsionen lassen sich mit modernen Emulgatoren durchaus stabil formulieren. Sind aber größere Mengen schwierig zu emulgierender Fette und Öle, lösungsmittelhaltige Wirkstoffe, Pigmente oder ähnliche unlösliche Zusätze Bestandteil der Emulsion, dann sind Stabilisatoren oft unumgänglich. Dies gilt insbesondere für W/O-Emulsionen.

- 5 Disperse Zubereitungen vom Typ der Emulsionen spielen in den verschiedensten Bereichen der Kosmetikindustrie eine herausragende Rolle. So handelt es sich beispielsweise bei Hautpflegemitteln und Dermatika überwiegend um komplexe emulsionsförmige Präparate, deren Formulierung, Herstellung und Prüfung umfassendes Kenntnisse verlangen.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war also auch, kosmetische oder dermatologische W/O-Emulsionen mit Ectoinen als Wirkstoffe zur Verfügung zu stellen, welche einfach zu formulieren sind und dabei eine hohe Stabilität aufweisen.

- 10 Die Haut ist das größte Organ des Menschen. Unter ihren vielen Funktionen (beispielsweise zur Wärmeregulation und als Sinnesorgan) ist die Barrierefunktion, die das Austrocknen der Haut (und damit letztlich des gesamten Organismus) verhindert, die wohl wichtigste. Gleichzeitig wirkt die Haut als Schutzeinrichtung gegen das Eindringen und die Aufnahme von außen kommender Stoffe. Bewirkt wird diese Barrierefunktion durch die Epidermis, welche als äußerste  
15 Schicht die eigentliche Schutzhülle gegenüber der Umwelt bildet.

Kosmetische Zubereitungen werden im wesentlichen zur Hautpflege benutzt. Hautpflege im kosmetischen Sinn ist in erster Linie, daß die natürliche Funktion der Haut als Barriere gegen Umwelteinflüsse (z. B. Schmutz, Chemikalien, Mikroorganismen) und gegen den Verlust von körpereigenen Stoffen (z. B. Wasser, Lipide, Elektrolyte) gestärkt oder wiederhergestellt wird. Wird diese Funktion gestört, kann es zu verstärkter Resorption toxischer oder allergener Stoffe oder  
20 zum Befall von Mikroorganismen und als Folge zu toxischen oder allergischen Hautreaktionen kommen.

Ziel der Hautpflege ist es ferner, den durch tägliches Waschen verursachten Fett- und Wasserverlust der Haut auszugleichen. Dies ist gerade dann wichtig, wenn das natürliche Regenerationsvermögen nicht ausreicht. Außerdem sollen Hautpflegeprodukte vor Umwelteinflüssen, insbesondere vor Sonne und Wind, schützen und die Hautalterung verzögern.

- Die schädigende Wirkung des ultravioletten Teils der Sonnenstrahlung auf die Haut ist allgemein bekannt. In Abhängigkeit von ihrer jeweiligen Wellenlänge haben die Strahlen verschiedene Wirkungen auf das Organ Haut: Während die  
25 sogenannte UV-C-Strahlung mit einer Wellenlänge, die kleiner als 290 nm ist, keine physiologische Bedeutung hat, verursachen Strahlen im Bereich zwischen 290 nm und 320 nm, dem sogenannten UV-B-Bereich, ein Erythem, einen einfachen Sonnenbrand oder sogar mehr oder weniger starke Verbrennungen. Als ein Maximum der Erythemwirksamkeit des Sonnenlichtes wird der engere Bereich um 308 nm angegeben. UV-A-Strahlung ist im Hinblick auf die Auslösung  
30 photodynamischer, speziell phototoxischer Reaktionen und chronischer Veränderungen der Haut noch weitaus gefährlicher als UV-B-Strahlung. Auch kann der schädigende Einfluß der UV-B-Strahlung durch UV-A-Strahlung zusätzlich verstärkt werden.

Zum Schutz gegen UV-Strahlung sind zahlreiche Verbindungen (UV-Filtersubstanzen) bekannt, bei denen es sich zu-  
meist um polare Verbindungen handelt.

- 35 Kosmetische Lichtschutzmittel sollen, in dünner Schicht auf die Haut aufgetragen, diese vor den negativen Auswirkungen der Sonnenstrahlen schützen. UV-Filtersubstanzen absorbieren unerwünschte UV-Strahlung bzw. Teile der UV-Strahlung in der Schutzschicht des Sonnenschutzmittels auf der Haut.

Ferner war es Aufgabe der Erfindung, kosmetische und dermatologische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die sich durch gute Hautverträglichkeit auszeichnen.

- 40 Gegenstand der Erfindung sind kosmetische oder dermatologische topische W/O-Emulsionen mit einem Gehalt an Ectoin und/oder mindestens einem Ectoinderivat.

Gegenstand der Erfindung sind insbesondere kosmetische oder dermatologische topische W/O-Emulsionen mit einem Gehalt an mindestens einem Wirkstoff aus der Gruppe, gebildet von Ectoin oder Ectoinderivaten und einem Gehalt an

- 45 – gegebenenfalls mindestens einer polaren Ölkomponente und  
– gegebenenfalls mindestens einer polaren UV-Filtersubstanz und  
– gegebenenfalls mindestens einem Feststoff und  
– gegebenenfalls weiteren Wirkstoffen oder Hilfsstoffen.

- 50 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von einer Verbindung oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der Ectoine in kosmetischen oder dermatologischen topischen W/O-Emulsionen als Radikalfänger und/oder Antioxidantien sowie in der Verwendung zur Behandlung und/oder Prophylaxe der durch oxidative Beanspruchung hervorgerufenen Hautalterung und von entzündlichen Reaktionen.

- 55 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung von einer Verbindung oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der Ectoine in kosmetischen oder dermatologischen topischen W/O-Emulsionen mit einem Gehalt an

- gegebenenfalls mindestens einer polaren Ölkomponente und  
– gegebenenfalls mindestens einer polaren UV-Filtersubstanz und  
– gegebenenfalls mindestens einem Feststoff und  
60 – gegebenenfalls weiteren Wirkstoffen oder Hilfsstoffen

als Radikalfänger und/oder Antioxidantien sowie ihre Verwendung zur Behandlung und/oder Prophylaxe der durch oxidative Beanspruchung hervorgerufenen Hautalterung und von entzündlichen Reaktionen.

- Das Ectoin und Ectoinderivate werden hier auch als Ectoine bezeichnet.  
65 Geeignete Ectoine sind Ectoin (Racemat) (1,4,5,6-Tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure oder 3,4,5,6-Tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure) oder 5-Hydroxy-Ectoin (Racemat), bzw. Hydroxyectoin (1,4,5,6-Tetrahydro-5-hydroxy-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure oder 3,4,5,6-Tetrahydro-5-hydroxy-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure).

Bevorzugt werden Ectoin, (S)-1,4,5,6-Tetrahydro-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure und/oder (S,S)-1,4,5,6-Tetrahydro-

dro-5-hydroxy-2-methyl-4-pyrimidincarbonsäure (5-Hydroxy-Ectoin bzw. Hydroxyectoin).

Weitere geeignete Ectoine sind Derivate von Ectoin oder 5-Hydroxy-Ectoin (sie werden auch THP (A) oder THP (B) benannt) sowie auch deren Isomere und Tetrahydro-4-pyrimidincarbonsäure-Derivate, die hier auch als Ectoine bezeichnet werden.

Die Ectoine sind bekannt, im Handel erhältlich und nach bekannten Verfahren herzustellen. Sie können als Racemat oder in optisch aktiver Form vorliegen. Die S-Isomeren werden bevorzugt. Ectoine können auch Diastereomere, Zwitterionen, Kationen oder Anionen bilden.

Bevorzugte Ectoinderivate sind Salze, z. B. Natrium- oder Kaliumsalze der Ectoine oder Ester, die durch Umsetzung der 4-Carboxygruppe mit Alkoholen und/oder der 5-Hydroxygruppe mit Carbonsäuren erhalten werden können oder Säureadditionssalze mit anorganischen oder organischen Säuren.

Geeignet sind beispielsweise geradkettige oder verzweigte Monoalkohole mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen oder geradkettige oder verzweigt-kettige Alkylcarbonsäuren mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, z. B. Alkylmonocarbonsäuren.

Vorzugsweise besitzen die Alkylreste der genannten Alkohole bis zu 10 Kohlenstoffatome, insbesondere bis zu 5 Kohlenstoffatome.

Gegebenenfalls besitzen die Monoalkohole eine weitere Hydroxygruppe und die Monocarbonsäuren eine weitere Carboxylgruppe.

Bevorzugt wird die Verwendung von Ectoinen in W/O-Emulsionen und Zubereitungen damit, zur Verhinderung von UV-induzierten Schäden der Haut vorzugsweise von UVA Strahlung, insbesondere von UVA1 induzierten Schäden und insbesondere solcher, die durch die von UV-Strahlung hervorgerufenen reaktiven Sauerstoffspezies sowie anderer radikalischer oder prooxidativer Prozesse bedingt sind.

Auch die vorstehend genannten Verwendungen sind Gegenstand der Erfindung. Die erfindungsgemäßen kosmetischen oder dermatologischen W/O-Emulsionen können wie üblich zusammengesetzt sein und zur Behandlung, der Pflege und der Reinigung der Haut und/oder der Haare und als Schminkprodukt in der dekorativen Kosmetik dienen. Sie enthalten bevorzugt 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,05 Gew.-% bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1–2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels, an Ectoinen.

Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

Als vorteilhafte Verkörperung der vorliegenden Erfindung wird daher auch die Verwendung von Ectoinen in W/O-Emulsionen zum Schutze der Haut und/oder der Haare vor oxidativer Beanspruchung angesehen, insbesondere diese Verwendung der Ectoine in Shampoos und Waschformulierungen oder Haarbehandlungsmitteln, insbesondere Haarfärbemitteln.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, z. B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Emulgatoren, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette, Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, Elektrolyte, organische Lösemittel oder Silikonderivate.

Insbesondere können Ectoine erfindungsgemäß auch mit anderen Antioxidantien und/oder Radikalfängern kombiniert werden.

Erfindungsgemäß können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden.

Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B.  $\alpha$ -Carotin,  $\beta$ -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-,  $\gamma$ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze), Flavonoide, z. B. Quercetin, Rutin, Flavanol, ferner (Metall)-Chelatoren (z. B.  $\alpha$ -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin),  $\alpha$ -Hydroxysäuren (z. B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B.  $\gamma$ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z. B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z. B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajarsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Sesamol, Sesamolin, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO, ZnSO<sub>4</sub>) Selen und dessen Derivate (z. B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid, Trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung können öllösliche Antioxidantien eingesetzt werden.

Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05–20 Gew.-%, insbesondere 1–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die zusätzlichen Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die zusätzlichen Antioxi-

ten darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

Die erfindungsgemäßen Emulsionen enthalten z. B. die genannten Fette, Öle, Wachse und andere Fettkörper, sowie Wasser und einen W/O-Emulgator, wie er üblicherweise für einen solchen Typ der Formulierung verwendet wird.

5 Die Lipidphase kann vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe:

- Mineralöle, Mineralwachse
- Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, ferner natürliche Öle wie z. B. Rizinusöl;
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alko-
- 10 hohlen niedriger C-Zahl, z. B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Al-
- kansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;
- Alkylbenzoate;
- Silikonöle wie Dimethylpolysiloxane, Diethylpolysiloxane, Diphenylpolysiloxane sowie Mischformen daraus.

15 Die Ölphase der Emulsionen wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unver-

20 zweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexylde-

cyststearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyleoleat, Oleylrucat, Erucyloleat, Erucylrucat sowie synthetische, halbsyntheti-

sche und natürliche Gemische solcher Ester, z. B. Jojobaöl.

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwas-

25 serstoffe und -wachse, der Silikonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesät-

tigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12–18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl,

30 Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Li-

pidkomponente der Ölphase einzusetzen.

Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat,

35 Isoeicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylylether.

Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat und Isotridecylisononanoat sowie Mischungen aus C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotri-

decylisononanoat.

Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Squalan und Squalen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung

40 zu verwenden.

Vorteilhaft kann die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotrisiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl ein-

45 gesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

Besonders vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Isotridecylisononanoat, aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

Die wäßrige Phase der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls vorteilhaft Alkohole, Diöle oder

50 Polyole niedriger C-Zahl, sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z. B. Et-

hanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder wel-

55 che vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z. B. Hyaluronsäure, Xanthan, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils einzeln oder in Kombination.

Vorteilhaft können erfindungsgemäße Zubereitungen außerdem Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UVB-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis

60 10 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel fürs Haar oder die Haut dienen.

Enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen UVB-Filtersubstanzen, können diese öllöslich oder wasserlöslich sein. Erfindungsgemäß vorteilhafte öllösliche UVB-Filter sind z. B.:

- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;
- 4-Aminobenzoesäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoesäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoesäureamylester;

- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure(2-ethylhexyl)ester, Salicylsäure(4-isopropylbenzyl)ester, Salicylsäurehomomenthylester,
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)ester, -2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin.
- Derivate des Benzotriazols
- an Polymere des Acrylates oder des Silikons gebundene Chromophore
- Symmetrisch und unsymmetrisch substituierte Triazine

Vorteilhafte wasserlösliche UVB-Filter sind z. B.:

- Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie die Sulfonsäure selbst;
- Sulfonsäure-Derivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornyliderrimethyl)benzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und ihre Salze sowie das 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-bornylidenmethyl)-Benzol und dessen Salze (die entprechenden 10-Sulfato-Verbindungen, beispielsweise das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), auch als Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bornylidenmethyl-10-Sulfonsäure bezeichnet.

Die Liste der genannten UVB-Filter, die in Kombination mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen verwendet werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer Kombination der Ectoine mit mindestens einem UVB-Filter als Antioxidantien bzw. die Verwendung einer Kombination der Ectoine mit mindestens einem UVB-Filter als Antioxidantien in kosmetischen oder dermatologischen W/O-Emulsionen.

Es kann auch von Vorteil sein, Ectoine in W/O-Emulsionen mit UVA-Filtern zu kombinieren, die bisher üblicherweise in kosmetischen Zubereitungen enthalten sind. Bei diesen Substanzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Dibenzoylmethans, insbesondere um 1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion und um 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Auch diese Zubereitungen, die diese Kombinationen enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die für die UVB-Kombination verwendeten Mengen eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer Kombination von Ectoinen mit mindestens einem UVA-Filter als Antioxidans bzw. die Verwendung einer Kombination der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen mit mindestens einem UVA-Filter als Antioxidans in einer kosmetischen oder dermatologischen W/O-Emulsion.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung einer Kombination aus Ectoinen mit mindestens einem UVA-Filter und mindestens einem UVB-Filter als Antioxidans bzw. die Verwendung einer Kombination aus Ectoinen mit mindestens einem UVA-Filter und mindestens einem UVB-Filter als Antioxidans in einer kosmetischen oder dermatologischen W/O-Emulsion.

Kosmetische und dermatologische W/O-Emulsionen mit einem wirksamen Gehalt an Ectoinen können auch anorganische Pigmente enthalten, die üblicherweise in der Kosmetik zum Schutze der Haut vor UV-Strahlen verwendet werden. Dabei handelt es sich um Oxide des Titans, Zinks, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Cers und Mischungen davon, sowie Abwandlungen, bei denen die Oxide die aktiven Agentien sind. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von Titandioxid.

Auch diese Kombinationen von UVA-Filter und Pigment bzw. Zubereitungen, die diese Kombination enthalten, sind Gegenstand der Erfindung. Es können die für die vorstehenden Kombinationen genannten Mengen verwendet werden.

Bei kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zum Schutze der Haare vor UV-Strahlen gemäß der Erfindung handelt es sich beispielsweise um Shampooierungsmittel, Zubereitungen, die beim Spülen der Haare vor oder nach der Shampooierung, vor oder nach der Dauerwellbehandlung, vor oder nach der Färbung oder Entfärbung der Haare angewendet werden, um Zubereitungen zum Föhnen oder Einlegen der Haare, Zubereitungen zum Färben oder Entfärben, um eine Frisier- und Behandlungslotion, einen Haarlack oder um Dauerwellmittel.

Die kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen enthalten Wirkstoffe und Hilfsstoffe, wie sie üblicherweise für diesen Typ von Zubereitungen zur Haarpflege und Haarbehandlung verwendet werden. Als Hilfsstoffe dienen Konservierungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Verdickungsmittel, Emulgatoren, Fette, Öle, Wachse, organische Lösungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Farbstoffe oder Pigmente, deren Aufgabe es ist, die Haare oder die kosmetische oder dermatologische Zubereitung selbst zu färben, Elektrolyte, Substanzen gegen das Fetten der Haare.

Unter Elektrolyten im Sinne der vorliegenden Erfindung sind wasserlösliche Alkali-, Ammonium-, Erdalkali- (unter Einbeziehung des Magnesiums) und Zinksalze anorganischer Anionen und beliebige Gemische aus solchen Salzen zu verstehen, wobei gewährleistet sein muß, daß sich diese Salze durch pharmazeutische oder kosmetische Unbedenklichkeit auszeichnen.

Die erfindungsgemäßen Anionen werden bevorzugt gewählt aus der Gruppe der Chloride, der Sulfate und Hydrogensulfate, der Phosphate, Hydrogenphosphate und der linearen und cyclischen Oligophosphate sowie der Carbonate und Hydrogencarbonat.

Erfindungsgemäße Zubereitungen, die ein Hautreinigungsmittel oder Shampooierungsmittel darstellen, enthalten vorzugsweise mindestens eine anionische, nicht-ionische oder amphotere oberflächenaktive Substanz, oder auch Gemische aus solchen Substanzen, Ectoine im wäßrigen Medium und Hilfsstoffe, wie sie üblicherweise dafür verwendet werden.

den. Die oberflächenaktive Substanz bzw. die Gemische aus diesen Substanzen können in einer Konzentration zwischen 1 Gew.-% und 50 Gew.-% in dem Shampooierungsmittel vorliegen.

- Liegen die kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen in Form einer Lotion vor, die ausgespült und z. B. vor oder nach der Entfärbung, vor oder nach der Shampooierung, zwischen zwei Shampooierungsschritten, vor oder nach der Dauerwellbehandlung angewendet wird, so handelt es sich dabei z. B. um wäßrige oder wäßrig-alkoholische Lösungen, die gegebenenfalls oberflächenaktive Substanzen enthalten, deren Konzentration zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, liegen kann.

Diese kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen können auch Aerosole mit den üblicherweise dafür verwendeten Hilfsmitteln darstellen.

- Eine kosmetische Zubereitung in Form einer Lotion, die nicht ausgespült wird, insbesondere eine Lotion zum Einlegen der Haare, eine Lotion, die beim Fönen der Haare verwendet wird, eine Frisier- und Behandlungslotion, stellt im allgemeinen eine wäßrige, alkoholische oder wäßrig-alkoholische Lösung dar und enthält mindestens ein kationisches, anionisches, nicht-ionisches oder amphoter Polymer oder auch Gemische derselben, sowie Ectoine in wirksamer Konzentration. Die Menge der verwendeten Polymeren liegt z. B. zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,1 und 3 Gew.-%.

- Kosmetische Zubereitungen zur Behandlung und Pflege der Haare, die Ectoine enthalten, können als W/O-Emulsionen vorliegen, die vom nicht-ionischen oder anionischen Typ sind. Nicht-ionische Emulsionen enthalten neben Wasser Öle oder Fettalkohole, die beispielsweise auch polyethoxyliert oder polypropoxyliert sein können, oder auch Gemische aus den beiden organischen Komponenten. Diese Emulsionen enthalten gegebenenfalls kationische oberflächenaktive Substanzen.

- Erfindungsgemäß können kosmetische Zubereitungen zur Behandlung und Pflege der Haare als Gele vorliegen, die neben einem wirksamen Gehalt an Ectoinen und dafür üblicherweise verwendeten Lösungsmitteln, bevorzugt Wasser, noch organische Verdickungsmittel, z. B. Gummiarabikum, Xanthangummi, Natriumalginat, Cellulose-Derivate, vorzugsweise Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose oder anorganische Verdickungsmittel, z. B. Aluminiumsilikate wie beispielsweise Bentonite, oder ein Gemisch aus Polyethylenglykol und Polyethylenglycolstearat oder -distearat, enthalten. Das Verdickungsmittel ist in dem Gel z. B. in einer Menge zwischen 0,1 und 30 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 15 Gew.-%, enthalten.

Vorzugsweise beträgt die Menge an Ectoinen in einem für die Haare bestimmten Mittel 0,05 Gew.-% bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

- Besonders bevorzugte Ölkomponenten der erfindungsgemäßen W/O-Emulsionen sind polare Ölkomponenten. Polare Ölkomponenten sind im Sinne der vorliegenden Erfindung Ölkomponenten, deren Grenzflächenspannung gegen Wasser (bestimmbar mit einem Ringtensiometer der Fa. Krüss, Ringtensiometer K10) kleiner als 35 mN/m (Milli-Newton pro Meter) ist. Unpolare Ölkomponenten sind dementsprechend solche, deren Grenzflächenspannung gegen Wasser (bestimmbar mit einem Ringtensiometer der Fa. Krüss, Ringtensiometer K10) größer als 35 mN/m ist.

- Bevorzugt ist weiterhin auch die Verwendung von mindestens einem Feststoff zum Erzielen oder Erhöhen der Stabilität von W/O-Emulsionen, insbesondere zum Erzielen oder Erhöhen der Stabilität von W/O-Emulsionen mit einem Gehalt an polaren Ölkomponenten und/oder UV-Filtern, ganz besonders zum Erzielen oder Erhöhen der Stabilität von W/O-Emulsionen mit einem Gehalt an polaren Ölkomponenten und/oder UV-Filtern.

Feststoffe sind z. B. anorganische Pigmente.

- Als Feststoff geeignet ist beispielsweise Bornitrid.

Bornitrid (BN) existiert in drei natürlichen Modifikationen, nämlich als graphitanaloges hexagonales  $\alpha$ -BN, als diamant analoges kubisches  $\beta$ -BN (Borazon) und als metastabiles  $\gamma$ -BN (Wurtzit-BN). Darüber hinaus kann Bornitrid auch eine amorphe Struktur haben. Im wesentlichen unerheblich für die vorliegende Erfindung ist es, in welcher der natürlich vorkommenden Modifikationen das Bornitrid vorliegt. Besonders bevorzugt ist amorphes Bornitrid.

- Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung ist es, den mittleren Partikeldurchmesser der verwendeten Bornitridpartikel kleiner als 25  $\mu\text{m}$ , besonders vorteilhaft kleiner als 7  $\mu\text{m}$  zu wählen. Beispielsweise kann der mittlere Partikeldurchmesser der verwendeten Bornitridpartikel zwischen 1 und 7  $\mu\text{m}$  liegen.

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise die im folgenden aufgelisteten Bornitridtypen:

Handelsname	erhältlich bei
Boron Nitride Powder	Advanced Ceramics
Boron Nitride Powder	Sintec Keramik
Ceram Blanche	Kawasaki
HCST Boron Nitride	Stark
Très BN®	Carborundum
Wacker-Bornitrid BNP	Wacker-Chemie

- Ebenfalls vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Bornitridpartikel, die oberflächlich wasserabweisend behandelt ("gecoatet") sind, wobei ein amphiphiler Charakter gebildet werden bzw. erhalten bleiben kann.

- Eine vorteilhafte Beschichtung der Bornitridpartikel besteht aus Dimethylpolysiloxan (auch: Dimethicone), einem Gemisch vollmethylierter, linearer Siloxanpolymere, die endständig mit Trimethylsiloxy-Einheiten blockiert sind. Vorteilhaft sind beispielsweise die bei der Firma Carborundum unter der Handelsbezeichnung Très BN® UHP 1106 erhältlichen, mit Dimethicone behandelten Bornitridpartikel.

- Vorteilhaft ist ferner eine Beschichtung der Bornitridpartikel mit Polymethylhydrogensiloxan, einem linearen Polysiloxan, welches auch als Methicone bezeichnet wird. Vorteilhafte, mit Methicone behandelte Bornitridpartikel sind beispielsweise die bei der Firma Carborundum unter der Handelsbezeichnung Très BN® UHP 1107 erhältlich.

Die Gesamtmenge an einem oder mehreren Feststoffen in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zuberei-



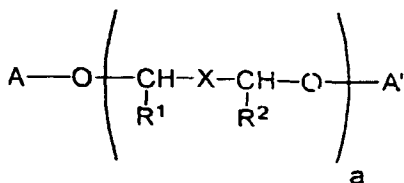
# DE 199 33 463 A 1

tungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 bis 20,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Weitere bevorzugte anorganische Pigmente werden im folgenden genannt.

Die folgenden Emulgatoren haben sich als besonders gut geeignet erwiesen:

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Emulgatoren der allgemeinen Strukturformel I 5

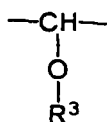


10

worin

15

a eine Zahl von 1 bis 100, vorzugsweise 2 bis 60, insbesondere 5 bis 40 darstellt,  
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe H und Methyl,  
X eine Einfachbindung darstellt oder die Gruppe



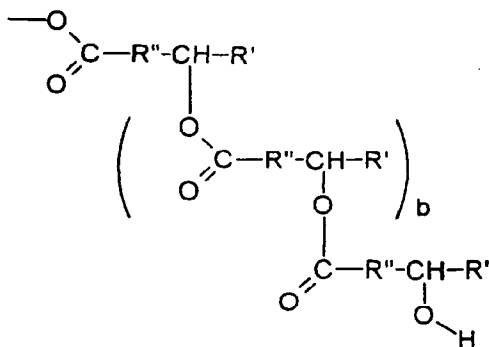
20

25

R<sup>3</sup> gewählt wird aus der Gruppe H und verzweigte und unverzweigte, gesättigte und ungesättigte Alkyl- und Acylreste mit 1-20 Kohlenstoffatomen und

A und A' gleiche oder verschiedene organische Reste darstellen, gewählt aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten, gesättigten und ungesättigten Alkyl-, Acyl- und Hydroxyacylreste mit 10-30 Kohlenstoffatomen sowie ferner aus der Gruppe der über Esterfunktionen nach dem Schema

30



35

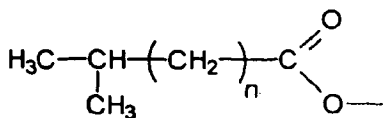
40

45

miteinander verbundenen Hydroxyacylgruppen, wobei R' gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und R'' gewählt wird aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und b Zahlen von 0 bis 200 annehmen kann.

A, A', R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> können im Sinne der vorliegenden Erfindung vorteilhaft Wasserstoffatome darstellen, werden aber ebenfalls vorteilhaft aus der Gruppe Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Isopropyl-, Myristoyl-, Palmitoyl-, Stearoyl-, Isostearyl- und Eicosoyl- gewählt sowie aus der Gruppe, die gebildet wird durch Substanzen der chemischen Strukturen

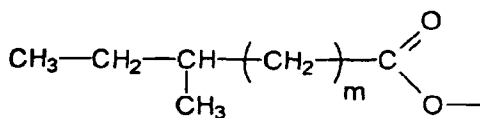
50



55

wobei n Zahlen von 10 bis 20 annimmt, bzw.

60



65

wobei m Zahlen von 9 bis 19 annimmt.

Als vorteilhaft haben sich ebenfalls Emulgatoren erwiesen, welche Monoglycerinester, Diglycerinester, Triglycerinester bzw. Tetraglycerinester darstellen und beispielsweise Monoester der Isostearinsäure sind. Insbesondere vorteilhaft ist das Tetraglycerinmonoisostearat, welches analog zur CTFA-Nomenklatur auch Polyglyceryl-4-Isostearat genannt wird.

- 5 Solche Isostearinsäureester sind beispielsweise erhältlich unter der Produktbezeichnung "Isolan GI 34" bei der Th. Goldschmidt AG.

Als besonders vorteilhaft haben sich ferner Emulgatoren erwiesen, welche einen Monoglycerinester, Diglycerinester, Triglycerinester, Tetraglycerinester darstellen und Diester der Isostearinsäure sind, insbesondere bevorzugt ist das Triglycerindiisostearat, welches analog zur CTFA-Nomenklatur auch Polyglyceryl-3-Diisostearat genannt wird.

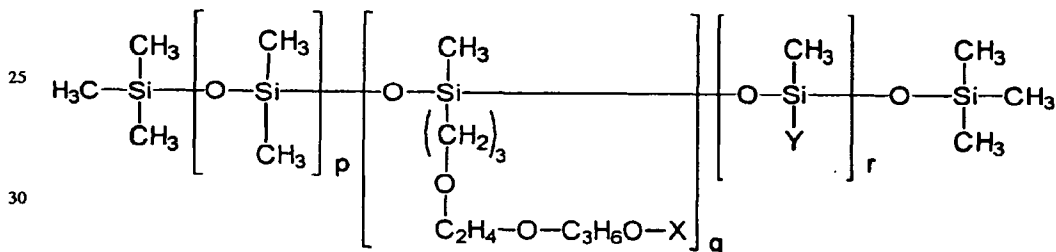
- 10 Solche Isostearinsäureester sind beispielsweise erhältlich unter der Produktbezeichnung "Lameform TGI" der Gesellschaft Henkel KGaA.

Als besonders vorteilhaft haben sich ferner Emulgatoren erwiesen, für welche die Polyesterreste von der Hydroxystearinsäure abgeleitet sind, insbesondere vorteilhaft das "Polyglyceryl-2-Polyhydroxystearat", welches unter den Registriernummern 156531-21-4 bzw. 144470-58-6 in den "Chemical Abstracts" abgefeht ist und welches beispielsweise unter

- 15 der Warenbezeichnung DEHYMULS® PGPH von der Henkel KGaA erhältlich ist.

Es ist ganz besonders vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung, wenn einer der Emulgatoren PEG-30-Dipolyhydroxystearat ist, welches von der Gesellschaft ICI Surfactants unter der Warenbezeichnung ARLACEL® P135 verkauft wird.

- 20 Erfindungsgemäß vorteilhaft sind ferner Siliconemulgatoren, beispielsweise solche, welche aus der Gruppe der Alkylmethiconcopolyole und/oder Alkyl-Dimethiconcopolyole gewählt werden, insbesondere aus der Gruppe der Verbindungen, welche gekennzeichnet sind durch die folgende chemische Struktur:



- 35 bei welcher X und Y unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe H sowie der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen, Acylgruppen und Alkoxygruppen mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, p eine Zahl von 0 bis 200 darstellt, q eine Zahl von 1 bis 40 darstellt und r eine Zahl von 1 bis 100 darstellt.

Ein Beispiel für im Sinne der vorliegenden Erfindung besonders vorteilhafte Emulgatoren ist das Cetyl Dimethiconcopolyol, welches von der Gesellschaft Th. Goldschmidt AG unter der Warenbezeichnung ABIL® EM 90 verkauft wird.

- 40 Ein weiteres Beispiel für im Sinne der vorliegenden Erfindung besonders vorteilhafte Emulgatoren ist das Cyclomethicon Dimethiconcopolyol, welches von der Gesellschaft Th. Goldschmidt AG unter der Warenbezeichnung ABIL® EM 97 verkauft wird.

Weiterhin hat sich als ganz besonders vorteilhaft der Emulgator Laurylmethiconcopolyol herausgestellt, welcher unter der Warenbezeichnung Dow Corning® 5200 Formulation Aid von der Gesellschaft Dow Corning Ltd. erhältlich ist.

- 45 Die Gesamtmenge an einem oder mehreren Emulgatoren in den erfindungsgemäßen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1–10,0 Gew.-%, bevorzugt 3,0–8,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Voraussetzung für die Verwendbarkeit der oben beschriebenen Emulgatoren für die erfindungsgemäßen Zwecke ist natürlich die kosmetische bzw. dermatologische Unbedenklichkeit der zugrundeliegenden Substanzen.

Ölphasen folgender Zusammensetzung haben sich als besonders geeignet erwiesen.

- 50 Die Ölphase der erfindungsgemäßen W/O-Emulsionen wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der polaren Öle, beispielsweise aus der Gruppe der Lecithine und der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, wie z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Rizinusöl, Weizenkeimöl, Traubenkernöl, Distelöl, Nachtkerzenöl, Macadamianußöl und dergleichen mehr.

Weitere vorteilhafte polare Ölkomponenten können im Sinne der vorliegenden Erfindung ferner gewählt werden aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen sowie aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyloleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat, Erucylrucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, wie z. B. Jojobaöl.

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole. Es ist insbesondere vorteilhaft, wenn die Ölphase der erfin-

dungsgemäßen W/O-Emulsionen einen Gehalt an C<sub>12-15</sub>-Alkylbenzoat aufweist oder vollständig aus diesem besteht.

Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen.

Ferner kann die Ölphase der erfindungsgemäßen W/O-Emulsionen, wenn gleich nicht zwingend, ebenfalls vorteilhaft auch unpolare Öle enthalten, beispielsweise solche, welche gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, insbesondere Vaseline (Petrolatum), Paraffinöl, Squalan und Squalen, Polyolefine und hydrogenierte Polyisobutene. Unter den Polyolefinen sind Polydecene die bevorzugten Substanzen.

Vorteilhaft kann die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

Es ist dem Fachmann natürlich bekannt, daß kosmetische Zubereitungen zumeist nicht ohne die üblichen Hilfs- und Zusatzstoffe denkbar sind. Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können dementsprechend ferner kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden, beispielsweise Konsistenzgeber, Stabilisatoren, Füllstoffe, Konservierungsmittel, Parfüme, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die färbende Wirkung haben, Verdickungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Emulgatoren, weichmachende, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, entzündungshemmende Substanzen, zusätzliche Wirkstoffe wie Vitamine oder Proteine, Lichtschutzmittel, Insektenrepellentien, Bakterizide, Viruzide, Wasser, Salze, antimikrobiell, proteolytisch oder keratolytisch wirksame Substanzen, Medikamente oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatologischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren, organische Lösungsmittel oder auch weitere Elektrolyte.

Letztere können beispielsweise gewählt werden aus der Gruppe der Salze mit folgenden Anionen: Chloride, ferner anorganische Oxo-Element-Anionen, von diesen insbesondere Sulfate, Carbonate, Phosphate, Borate und Aluminate. Auch auf organischen Anionen basierende Elektrolyte sind vorteilhaft, z. B. Lactate, Acetate, Benzoate, Propionate, Tartrate, Citrate, Aminosäuren, Ethylendiamintetraessigsäure und deren Salze und andere mehr. Als Kationen der Salze werden bevorzugt Ammonium-, Alkylammonium-, Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Magnesium-, Eisen- bzw. Zinkionen verwendet. Es bedarf an sich keiner Erwähnung, daß in Kosmetika nur physiologisch unbedenkliche Elektrolyte verwendet werden sollten. Besonders bevorzugt sind Kaliumchlorid, Kochsalz, Magnesiumsulfat, Zinksulfat und Mischungen daraus.

Mutatis mutandis gelten entsprechende Anforderungen an die Formulierung medizinischer Zubereitungen.

Die erfindungsgemäßen W/O-Emulsionen können beispielsweise zur Behandlung und der Pflege der Haut und/oder der Haare, als Lippenpflegeprodukt, als Deoproduct und als Schmink- bzw. Abschminkprodukt in der dekorativen Kosmetik oder als Lichtschutzpräparat dienen. Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika oder Dermatika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

Entsprechend können kosmetische oder topische dermatologische Zusammensetzungen im Sinne der vorliegenden Erfindung, je nach ihrem Aufbau, beispielsweise verwendet werden als Hautschutzcreme, Reinigungsmilch, Sonnenschutzlotion, Nährcreme, Tages- oder Nachtcreme usw. Es ist gegebenenfalls möglich und vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Grundlage für pharmazeutische Formulierungen zu verwenden.

Besonders günstig sind auch solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen. Vorzugsweise enthalten diese neben den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen zusätzlich mindestens eine UV-A-Filtersubstanz und/oder mindestens eine UV-B-Filtersubstanz. Solche Formulierungen können, obgleich nicht notwendig, gegebenenfalls auch ein oder mehrere anorganische Pigmente als UV-Filtersubstanzen enthalten.

Bevorzugt sind anorganische Pigmente auf Basis von Metalloxiden und/oder anderen in Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Metallverbindungen enthalten, insbesondere der Oxide des Titans (TiO<sub>2</sub>), Zinks (ZnO), Eisens (z. B. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Zirkoniums (ZrO<sub>2</sub>), Siliciums (SiO<sub>2</sub>), Mangans (z. B. MnO), Aluminiums (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Cers (z. B. Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Mischoxiden der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden.

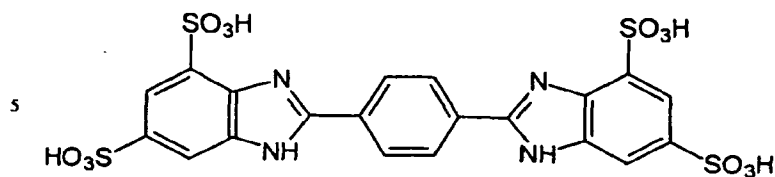
Auch ein zusätzlicher Gehalt an stabilisierend wirkenden Titandioxid- und/oder Zinkoxidpartikeln kann selbstverständlich vorteilhaft sein, ist aber im Sinne der vorliegenden Erfindung nicht notwendig.

Es ist auch vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindungen, solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zu erstellen, deren hauptsächlicher Zweck nicht der Schutz vor Sonnenlicht ist, die aber dennoch einen Gehalt an UV-Schutzsubstanzen enthalten. So werden z. B. in Tagescremes gewöhnlich UV-A- bzw. UV-B-Filtersubstanzen eingesetzt.

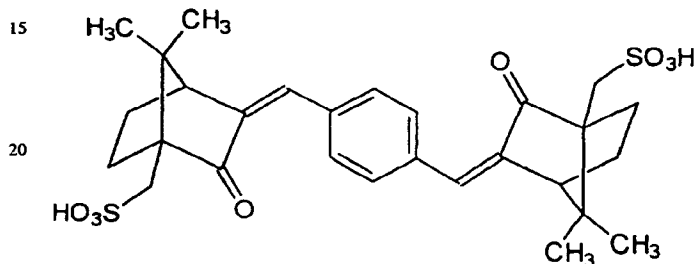
Auch stellen UV-Schutzsubstanzen, ebenso wie Antioxidantien und, gewünschtenfalls, Konservierungsstoffe, einen wirksamen Schutz der Zubereitungen selbst gegen Verderb dar. Vorteilhaft enthalten erfindungsgemäße Zubereitungen Substanzen, die UV-Strahlung im UV-B-Bereich absorbieren, wobei die Gesamtmenge der Filtersubstanzen z. B. 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1,0 bis 6,0 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, um kosmetische Zubereitungen zur Verfügung zu stellen, die das Haar bzw. die Haut vor dem gesamten Bereich der ultravioletten Strahlung schützen. Sie können auch als Sonnenschutzmittel fürs Haar oder die Haut dienen.

Besonders vorteilhafte UV-A-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Dibenzoylmethanderivate, insbesondere das 4-(tert.-Butyl)-4'-methoxydibenzoylmethan (CAS-Nr. 70356-09-1), welches von Givaudan unter der Marke Parsol® 1789 und von Merck unter der Handelsbezeichnung Eusolex® 9020 verkauft wird.

Weitere vorteilhafte UV-A-Filtersubstanzen sind die Phenylen-1,4-bis-(2-benzimidazolyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure:

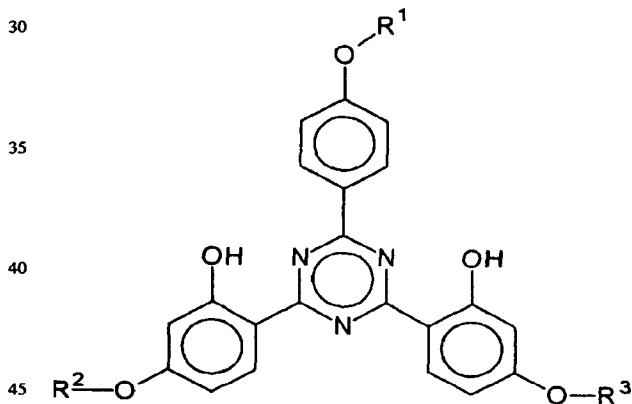


10 und ihre Salze, besonders die entsprechenden Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salze, insbesondere das Phenyl-1,4-bis-(2-benzimidazolyl)-3,3'-5,5'-tetrasulfonsäure-bis-natriumsalz, sowie das 1,4-di(2-oxo-10-Sulfo-3-bormylydenmethyl)-Benzol und dessen Salze (besonders die entsprechenden 10-Sulfato-Verbindungen, insbesondere das entsprechende Natrium-, Kalium- oder Triethanolammonium-Salz), das auch als Benzol-1,4-di(2-oxo-3-bormylydenmethyl-10-sulfonsäure) bezeichnet wird und sich durch die folgende Struktur auszeichnet:



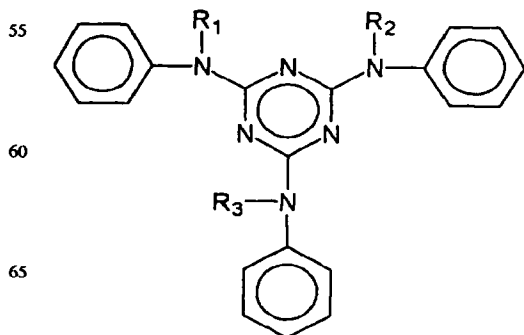
Vorteilhafte UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner sogenannte Breitbandfilter, d. h. Filtersubstanzen, die sowohl UV-A- als auch UV-B-Strahlung absorbieren.

Vorteilhafte Breitbandfilter sind beispielsweise Bis-Resorcinyltriazinderivate mit der folgenden Struktur:



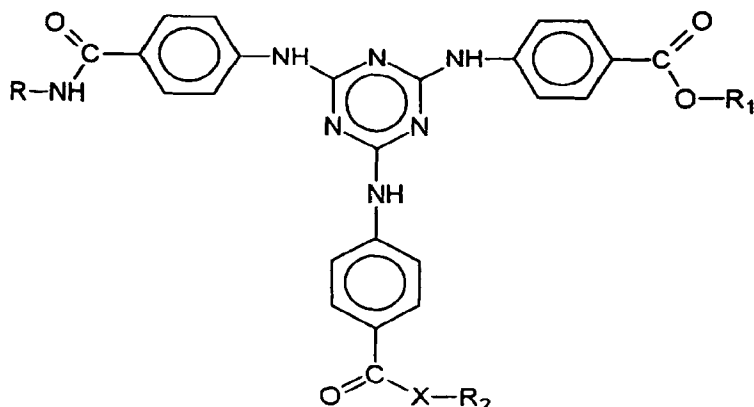
wobei  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig voneinander gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bzw. ein einzelnes Wasserstoffatom darstellen. Insbesondere bevorzugt sind das 2,4-Bis-([4-(2-Ethylhexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin und das 4,4'-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester), synonym: 2,4,6-Tris-[anilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)]-1,3,5-triazin, welches von der BASF Aktiengesellschaft unter der Warenbezeichnung UVINUL® T 150 vertrieben wird.

Auch andere UV-Filtersubstanzen beschrieben, welche das Strukturmotiv



# DE 199 33 463 A 1

aufweisen sind vorteilhafte UV-Filtersubstanzen im Sinne der vorliegenden Erfindung, beispielsweise die in der Europäischen Offenlegungsschrift EP 570 838 A1 beschriebenen s-Triazinderivate, deren chemische Struktur durch die generische Formel

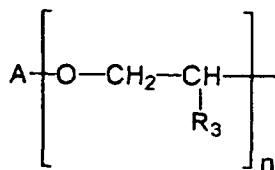


wiedergegeben wird, wobei

R einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, darstellt,

X ein Sauerstoffatom oder eine NH-Gruppe darstellt,

R<sub>1</sub> einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, oder ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, eine Ammoniumgruppe oder eine Gruppe der Formel



bedeutet, in welcher

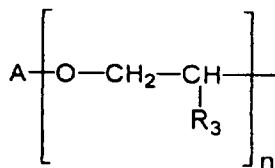
A einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl- oder Arylrest darstellt, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen,

R<sub>3</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt,

n eine Zahl von 1 bis 10 darstellt,

R<sub>2</sub> einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, darstellt, wenn X die NH-Gruppe darstellt, und

einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylrest, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen, oder ein Wasserstoffatom, ein Alkalimetallatom, eine Ammoniumgruppe oder eine Gruppe der Formel



bedeutet, in welcher

A einen verzweigten oder unverzweigten C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest, einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl- oder Arylrest darstellt, gegebenenfalls substituiert mit einer oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen,

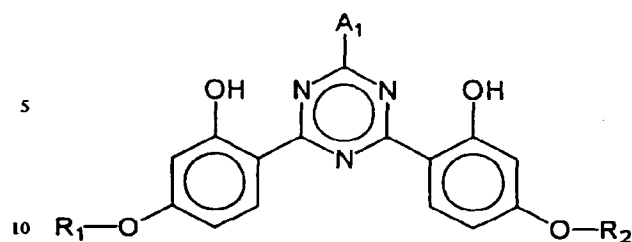
R<sub>3</sub> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe darstellt,

n eine Zahl von 1 bis 10 darstellt,

wenn X ein Sauerstoffatom darstellt.

Ein Beispiel für solche unsymmetrisch substituierte s-Triazine stellt das Dioctylbutylamidotriazon dar.

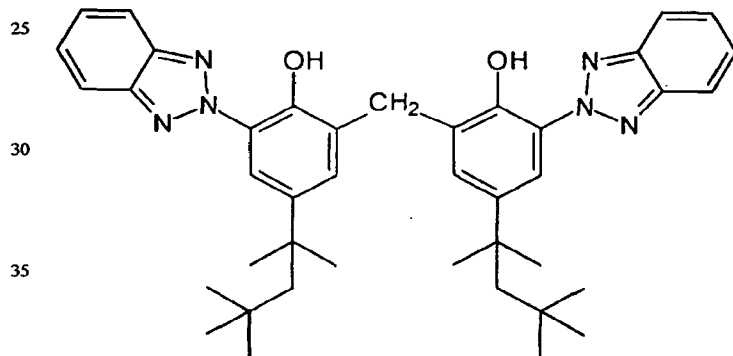
Auch andere UV-Filtersubstanzen, deren Einarbeitung in kosmetische oder dermatologische Lichtschutzformulierungen bisher Probleme aufwies, sind bekannt. So werden in der Europäischen Offenlegungsschrift 775 698 Bis-Resorcinyltriazinderivate beschrieben, deren chemische Struktur durch die generische Formel



wiedergegeben wird, wobei R1, R2 und A1 verschiedenste organische Reste repräsentieren.

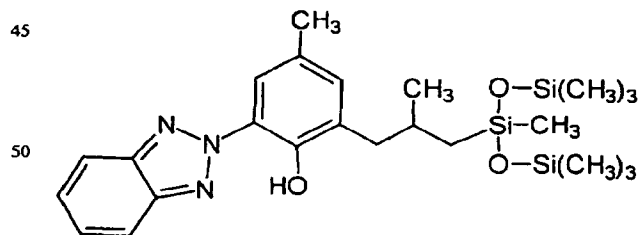
Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung sind ferner das 2,4-Bis-[[4-(3-sulfonato)-2-hydroxy-propyloxy]-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin Natriumsalz, das 2,4-Bis-[[4-(3-(2-Propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-[[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-[4-(2-methoxyethylcarboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-[[4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-[4-(2-ethyl-carboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-[[4-(2-ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(1-methyl-pyrrol-2-yl)-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-[[4-tris(trimethylsiloxy-silylpropyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, das 2,4-Bis-[[4-(2"-methylpropenyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin und das 2,4-Bis-[[4-(1',1',1',3',5',5',5'-Heptamethylsiloxy-2"-methyl-propyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin.

Ein weiterer vorteilhafter UV-Filter im Sinne der vorliegenden Erfindung ist das 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol), welches durch die chemische Strukturformel



40 gekennzeichnet ist.

Vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ferner das 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-[2-methyl-3-[1,3,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)oxy]disiloxanyl]propyl]-phenol (CAS-Nr.: 155633-54-8) mit der INCI-Bezeichnung Drometrisole Trisiloxane, welches durch die chemische Strukturformel



55 gekennzeichnet ist.

Die UV-B-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Besonders vorteilhafte öllösliche UV-B-Filtersubstanzen sind z. B.:

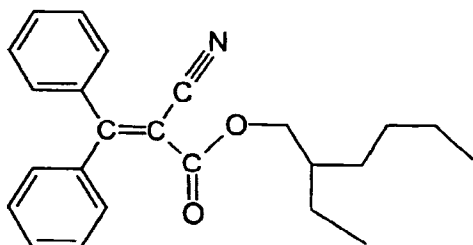
- 3-Benzylidencampher-Derivate, vorzugsweise 3-(4-Methylbenzyliden)campher, 3-Benzylidencampher;
- 4-Aminobenzoesäure-Derivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)-benzoesäure(2-ethylhexyl)ester, 4-(Dimethylamino)benzoesäureamylester;
- 2,4,6-Trianiino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin;
- Ester der Benzalinalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzalmalonsäuredi(2-ethylhexyl)-ester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure(2-ethylhexyl)ester, 4-Methoxyzimtsäureisopentylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;

Besonders vorteilhafte wasserlösliche UV-B-Filtersubstanzen sind z. B.:

# DE 199 33 463 A 1

- Salze der 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure, wie ihr Natrium-, Kalium- oder ihr Triethanolammonium-Salz, sowie die Sulfonsäure selbst;
- Sulfonsäure-Derivate des 3-Benzylidencamphers, wie z. B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethylbenzolsulfonsäure, 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)sulfonsäure und deren Salze.

Eine weitere erfindungsgemäß vorteilhaft zu verwendende Lichtschutzfiltersubstanz ist das Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat (Octocrylen), welches von BASF unter der Bezeichnung Uvinul® N 539 erhältlich ist und sich durch folgende Struktur auszeichnet:



Es kann auch von erheblichem Vorteil sein, polymergebundene oder polymere UV-Filtersubstanzen in Zubereitungen gemäß der vorliegenden Erfindung zu verwenden, insbesondere solche, wie sie in der WO-A-92/20690 beschrieben werden.

Ferner kann es gegebenenfalls von Vorteil sein, erfindungsgemäß weitere UV-A- und/oder UV-B-Filter in kosmetische oder dermatologische Zubereitungen einzuarbeiten, beispielsweise bestimmte Salicylsäurederivate wie 4-Isopropylbenzylsalicylat, 2-Ethylhexylsalicylat (= Octylsalicylat), Homomenthylsalicylat.

Die Liste der genannten UV-Filter, die im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

Die vorliegende Erfindung umfaßt auch ein kosmetisches Verfahren zum Schutze der Haut und der Haare vor oxidativen bzw. photooxidativen Prozessen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine W/O-Emulsion, welche eine wirksame Konzentration an Ectoinen enthält, in ausreichender Menge auf die Haut oder Haare aufbringt.

Ebenso umfaßt die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zum Schutze kosmetischer oder dermatologischer W/O-Emulsionen gegen Oxidation oder Photooxidation, wobei diese Zubereitungen z. B. Zubereitungen zur Behandlung und Pflege der Haare darstellen, insbesondere Haarfärbemittel, Haarlacke, Shampooierungsmittel, Farbschampooierungsmittel, ferner Schminkprodukte wie z. B. Nagellacke, Lippenstifte, Teintgrundlagen, Wasch- und Duschzubereitungen, Cremes zur Behandlung oder Pflege der Haut oder um sämtliche anderen kosmetischen Zubereitungen handelt, deren Bestandteile Stabilitätsprobleme aufgrund von Oxidation bzw. Photooxidation bei der Lagerung mit sich bringen können, dadurch gekennzeichnet, daß die kosmetischen Zubereitungen einen wirksamen Gehalt an Ectoinen aufweisen.

Vorzugsweise beträgt die Menge an Ectoinen in W/O-Emulsionen 0,01-10 Gew.-%, bevorzugt 0,05-5 Gew.-%, insbesondere 0,1-2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Ectoine können in bekannter Weise in die erfindungsgemäßen Zubereitungen eingearbeitet werden. Ectoin und Hydroxy-Ectoin können z. B. in die Wasserphase, öllösliche Derivate z. B. in die Ölphase eingearbeitet werden. Weiterhin können die Ectoine den fertigen Zubereitungen zugemischt werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mittel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in an sich bekannter Weise die erfindungsgemäßen Wirkstoffe oder Wirkstoffkombinationen in kosmetische und dermatologische Formulierungen einarbeitet.

Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen bezogen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken.

# DE 199 33 463 A 1

## Beispiele 1-5

	Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearat	5	2		
5	Cetyl Dimethicon Copolyol			2	5
	PEG-30 Dipolyhydroxystearat		2	4	3
	Caprylic/Capric Triglycerid		5	5	5
10	Octyldodecanol			5	5
	Dicaprylylether	4		5	
15	Dimethicon		2		2
	Mineralöl	2		5	5
	Hydriertes Polyisobuten	1		5	1
20	Butylen Glycol Dicaprylat/Caprat	10	6		10
	C <sub>12-15</sub> - Alkylbenzoat	10	6		6
	Vitamin E-Acetat	0,5	0,5	0,5	0,5
25	Octyltriazon	2	3	2	2
	Diethyl Butamido Triazon		2		4
	Methylbenzyliden Campher	2	4		2
30	Butylmethoxydibenzoylmethan	2		2	2
	Octocrylen		10		
35	Titandioxid	0,5			
	Aerosil R972			0,5	
	Bornitrid	2	1	5	5
40	Konservierung	0,5	0,5	0,5	0,5
	Glycerin	5	5	10	10
45	MgSO <sub>4</sub>	1	1	1	1
	Ectoin	0,1	0,5	0,25	1,5
	NaCl				2,0
50	Phenylbenzimidazolsulfonsäure				1
	Natronlauge 45%				4
					1,3
55	Wasser	ad	ad	ad	Ad
		100	100	100	100

60

65



# DE 199 33 463 A 1

## Beispiel 6

### Sonnenschutzemulsion

	Gew.-%	
Cyclomethicon	2,00	5
Cetyldimethicon Copolyol	0,20	
PEG 22-Dodecyl Copolymer	3,00	
Paraffinöl (DAB 9)	2,00	
Caprylsäure-/Caprinsäure Triglycerid	5,80	10
Octylmethoxycinnamat	5,80	
Butyl-methoxydibenzoylmethan	4,00	
Hydroxyectoin	0,50	
$\alpha$ -Tocopherylacetat	0,50	
ZnSO <sub>4</sub>	0,70	15
Na <sub>3</sub> HEDTA	0,30	
Konservierungsmittel, Farbstoffe, Parfüm	q.s.	
Wasser	ad 100,00	

## Beispiel 7

### Emulgatorfreie Sonnenlotion SPF 30 (w/o)

	Gew.-%	
Caprylic/Capric-Triglyceride	30,00	25
Uvinul T150	4,00	
Eusolex 6300	2,00	
Neo Heliopan OS	5,00	
Parsol 1789	2,00	30
Eusolex T2000	4,00	
Aerosil R972	2,00	
Ectoin	0,80	
Zinkoxid Neutral Zinc Oxid	2,50	
Natrosol Plus 330CS	0,50	35
Glycerin	10,00	
Wasser	ad 100,00	

## Beispiel 8

### W/O-Lotion

	Gew.-%	
Dehymuls®PGPH	3,50	45
Lameform®TGI	3,50	
Butylenglykol	5,00	
Ceresin	3,00	
C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> Alkylbenzoate	10,00	
Uvinul®T150	4,00	50
Hydroxyectoin	0,75	
Vaseline	2,00	
Natriumhydroxid (45%ig)	0,35	
Konservierungsmittel	q.s.	
Parfüm	q.s.	55
Wasser, demin.	ad 100,00	

60

65

# DE 199 33 463 A 1

## Beispiel 9

### W/O-Lotion

	Gew.-%
5 Dehymuls®PGPH	3,50
Lameform®TGI	3,50
Butylenglykol	5,00
Ceresin	3,00
10 C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> Alkylbenzoate	10,00
Ectoin	1,20
Parsol®1789	2,00
Eusolex®6300	1,00
TiO <sub>2</sub>	2,00
15 Vaseline	2,00
Natriumhydroxid (45%ig)	0,35
Konservierungsmittel	q.s.
Parfum	q.s.
20 Wasser, demin.	ad 100,00

### Patentansprüche

1. Kosmetische oder dermatologische topische W/O-Emulsionen mit einem Gehalt an Ectoin und/oder mindestens einem Ectoinderivat.
2. Kosmetische oder dermatologische topische W/O-Emulsionen mit einem Gehalt an mindestens einem Wirkstoff aus der Gruppe, gebildet von Ectoin oder Ectoinderivaten und einem Gehalt an
  - gegebenenfalls mindestens einer polaren Ölkomponente und
  - gegebenenfalls mindestens einer polaren UV-Filtersubstanz und
  - gegebenenfalls mindestens einem Feststoff und
  - gegebenenfalls weiteren Wirkstoffen oder Hilfsstoffen.
3. Verwendung von einer Verbindung oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der Ectoine in kosmetischen oder dermatologischen topischen W/O-Emulsionen als Radikalfänger und/oder Antioxidantien sowie ihre Verwendung zur Behandlung und/oder Prophylaxe der durch oxidative Beanspruchung hervorgerufenen Hautalterung und von entzündlichen Reaktionen.
4. Verwendung von einer Verbindung oder mehreren Verbindungen aus der Gruppe der Ectoine in kosmetischen oder dermatologischen topischen W/O-Emulsionen mit einem Gehalt an
  - gegebenenfalls mindestens einer polaren Ölkomponente und
  - gegebenenfalls mindestens einer polaren UV-Filtersubstanz und
  - gegebenenfalls mindestens einem Feststoff und
  - gegebenenfalls weiteren Wirkstoffen oder Hilfsstoffen
 als Radikalfänger und/oder Antioxidantien sowie ihre Verwendung zur Behandlung und/oder Prophylaxe der durch oxidative Beanspruchung hervorgerufener Hautalterung und von entzündlichen Reaktionen.
5. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Ectoine in kosmetischen oder dermatologischen topischen Zubereitungen in Konzentrationen von 0,01-10 Gew.-%, bevorzugt 0,05-5 Gew.-%, insbesondere 0,1-2,0 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, vorliegen.